



TITLE:

三塩化チタン - ビスシクロペンタ
ジエニルチタニウム誘導体系触媒
による低級オレフィンの重合(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

四方, 和夫

CITATION:

四方, 和夫. 三塩化チタン - ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導
体系触媒による低級オレフィンの重合. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212241>

RIGHT:

氏 名	四 方 和 夫 し かた かず お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 148 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	三塩化チタンービスシクロペンタジエニルチタニウム誘導 体系触媒による低級オレフィンの重合

論文調査委員 (主 査) 授 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 新 宮 春 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロリドの還元生成物と三塩化チタンとの組合せを基本とする触媒のオレフィン重合作用を中心に研究した結果をまとめたものであって、3編10章からなっている。

第1編はビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロリド（以下 Cp_2TiCl_2 と記す）のナトリウム還元生成物と三塩化チタン（以下 TiCl_3 と記す）とを組合せた触媒ならびにこの触媒と関連の深いビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタン（以下 Cp_2TiMe_2 と記す）- TiCl_3 触媒によるプロピレンの高重合について研究した結果をまとめたものである。

第1章で著者はまず Cp_2TiCl_2 のナトリウム還元について研究し、還元によりビス（シクロペンタジエニル）チタン（以下 Cp_2Ti と記す）が生成すること、さらに還元が進むとシクロペンタジエニル基の脱離・分解が起ってチタンーアルキル結合をもっと考えられる物質が微量ではあるが生成すること、還元生成物がプロピレンの水素添加触媒作用をもつことなどを明らかにしている。

つぎに還元生成物 $-\text{TiCl}_3$ 触媒を用いてのプロピレン重合について研究し、還元生成物の n -ヘプタン可溶分または不溶分のいずれかだけと TiCl_3 との組合せではプロピレン重合活性が現われないが、可溶分と不溶分との両方を用いた場合には高分子量、高結晶性のポリプロピレンが得られることを認め、さらに TiCl_3 との組合せで最良の重合活性を示す還元物はベンゼン溶媒中水素雰囲気下で還元し、ついでプロピレン処理を行なって得たものであることを明らかにしている。

第2章は Cp_2TiMe_2 - TiCl_3 触媒によるプロピレン重合について研究した結果を述べたものである。重合速度はプロピレン濃度に比例するが重合時間の経過と共に急激に減少する傾向があること、 $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{TiCl}_3$ モル比に比例して増大すること、モル比0.8以上ではその影響は見られなくなることなどを示し、さらに Cp_2TiMe_2 の熱分解については高濃度の場合に60°C以上で分解によるメタンの発生が認められ、本触媒の重合活性の持続性が悪いのはこの分解が起るためであることを結論している。

第3章は前章で扱った $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2\text{-TiCl}_3$ 触媒の触媒作用についてさらに詳しく研究したものである。

1) $\text{Cp}_2\text{Ti-TiCl}_3$ 系ではプロピレン重合は起らない。2) $\text{Cp}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-TiCl}_3$ 触媒を用いて得られるポリプロピレン中にはフェニル基が存在している。3) Cp_2TiMe_2 はエーテル中で TiCl_3 と反応して Cp_2TiCl_2 を生じる。4) Cp_2TiMe_2 はエチレンと反応してプロピレンを生じる。5) $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2\text{-TiCl}_3$ 触媒を水素処理して過剰の Cp_2TiMe_2 を水素化分解させると重合活性の持続性がきわめて悪くなるなどの事実を明らかにし、これらの事実を基として TiCl_3 上のチタン-メチル結合が重合開始に重要な寄与をなしていると推論している。

第2編は Cp_2TiCl_2 の還元反応ならびに還元生成物の触媒作用について研究した結果をまとめたものである。

第1章では Cp_2TiCl_2 の有機金属化合物による還元と還元生成物の水素添加触媒作用とについて研究している。水素雰囲気下で *n*-ブチルリチウム、エチルマグネシウムクロリド（またはフェニル化合物）を用いて Cp_2TiCl_2 の還元を行なうと、反応液は水素を吸収して黒褐色に着色するに至る。著者はこのようにして得られた還元生成物が常温、常圧でシクロヘキセンなどのオレフィンの水素添加触媒活性をもつことを明らかにし、還元剤/ Cp_2TiCl_2 モル比と還元時の水素吸収量ならびに水素添加触媒活性の関係を詳しく検討している。つぎに、 Cp_2TiMe_2 の水素化分解で得られた Cp_2Ti がきわめて高いオレフィン水素添加触媒活性をもつことを明らかにし、水素化触媒作用機構について考察している。

第2章は Cp_2TiCl_2 のナトリウム還元ならびに還元生成物の触媒作用について研究したところを述べたものである。 Cp_2TiCl_2 はテトラヒドロフラン溶媒中過剰のナトリウムによって容易に還元され、雰囲気を水素にした場合の溶液の色と水素吸収量の間には明確な関係があることを認めている。還元生成物は水素吸収量が Cp_2TiCl_2 モル当り0.5モル以下のときは水素添加活性をもち、0.5モル以上ではスチレン重合活性をもつようになり、このときの重合体はいわゆるリビングポリマーと推定されるものであった。これらの結果を総合して著者は Cp_2TiCl_2 のナトリウム還元によって Cp_2Ti が生成し、さらに還元が進むと Cp_2Ti とナトリウムの間に結合を生じてテトラヒドロフラン中へのナトリウムの溶出が起るものであると考察している。

第3章では Cp_2TiCl_2 のナトリウムアマルガムによる還元について研究し、トルエン中で還元を行なったときの反応液中の塩素の消失量は使用ナトリウム量にほとんど一致していることを認め、 Cp_2Ti への還元は化学量論的に行なわせるものであることを明らかにし、溶媒可溶性還元生成物を定量的にうるとに成功している。このように第2章の場合に比較して副反応がほとんど認められないところからつぎに著者は Cp_2Ti の単離を試み、生成物の示差熱分析、赤外線吸収スペクトル分析、元素分析を行ない、さらに分子量の測定を行なって Cp_2Ti は二量体として存在していることを示し、ここに得られた Cp_2Ti の反応性についても検討して、前章の場合と同様に強いオレフィン水素添加活性を有していること、各種の金属塩化物を還元して自らは Cp_2TiCl_2 となることなどを明らかにしている。

第4章ではシクロペンタジエニルチタニウムクロリド（以下 CpTiCl_3 と記す）がナトリウムアマルガムによって段階的に塩素を失なって還元され、このときエチレンを共存させておくとエチレンの二量化を主とする低重合が起ることを明らかにしている。 Na/CpTiCl_3 モル比1~2の間でモル比の増大につれて

触媒量当りのエチレン重合量が顕著に増大し、主生成物は1-ブテンと1-ヘキセンであってその生成割合はほぼ4:1であることを示し、さらに還元物の還元段階と重合活性の関係について論及している。

第3編は第1, 2編に得た知見を基として Cp_2TiCl_2 の還元生成物である Cp_2Ti を触媒成分の一つとする新しいオレフィン高重合触媒について研究し、さらに著者の見出した新触媒の作用機構について検討を行なっているものである。

第1章では $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{TiCl}_3$ -メチルヒドロポリシロキサン触媒によるエチレンの高重合について研究している。著者はこの新しい触媒を用いて得られるポリエチレンが高分子量、高結晶性であって、チーグラー触媒を用いて得られるものと類似の性質のものであることを示している。触媒活性については重合速度が $\text{Cp}_2\text{Ti}/\text{TiCl}_3$ モル比の増大にしたがって増大すること、メチルヒドロポリシロキサン/ Cp_2Ti モル比3(-SiH(CH₃)O-なる単位構造を1モルとして扱った)までは重合速度は増大し、これ以上ではほとんど変化しないことなどを明らかにしている。

第2章では第1章に用いた触媒またはこれにジエチル亜鉛を加えた触媒によるプロピレンの高重合について研究している。著者は $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{TiCl}_3$ -メチルヒドロポリシロキサン触媒の存在でプロピレンが容易に重合して高分子量、高結晶性のポリプロピレンを生成することを明らかにし、この触媒にジエチル亜鉛を加えた場合には重合活性がさらに増大すると共に活性の持続性も良好となり、 $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_3$ 触媒と同程度の触媒活性を有するに至ることを示し、触媒組成、触媒製造条件の影響を詳しく検討している。またジエチル亜鉛の添加によって生成ポリマーの分子量が低下することを認めジエチル亜鉛添加量を選ぶことによってポリマーの分子量調節を行ないうること述べている。

第3章は第1, 2章で扱った触媒の作用機構を明らかにするために Cp_2Ti と各触媒成分との間の反応について検討したものであって、1) Cp_2Ti はほぼ等モルのオレフィンを吸収する、2) メチルヒドロポリシロキサンは Cp_2Ti と反応して水素を発生する、3) ジエチル亜鉛は Cp_2Ti と反応してエタン、エチレンを生じ、金属亜鉛となる、4) Cp_2Ti -オレフィン系にメチルヒドロポリシロキサンを加えるとオレフィンの二量体の生成が認められる、5) Cp_2Ti -オレフィン系ではスチレンの水素添加活性はないが、これにメチルヒドロポリシロキサンを加えると水素添加活性が回復する、などの事実を明らかにし、これらの結果を基として著者はまず Cp_2Ti とメチルヒドロポリシロキサンが反応して Cp_2Ti -水素結合が生じ、これがオレフィンによってアルキル化されて Cp_2Ti -アルキル結合が生じ、さらにこれが TiCl_3 に作用して TiCl_3 表面に活性なチタン-アルキル結合が生成するものであるという触媒生成過程を示している。

論文審査の結果の要旨

低級オレフィンの重合触媒についてはきわめて広範囲の研究が行なわれて来ているが、この中でシクロペンタジエニルチタン誘導体を触媒成分として用いた系はナッタらの研究に始まるものであって、学術的にも実用的にも多くの関心をもたれているものである。本論文はビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロリドのナトリウム還元生成物を三塩化チタンと組合せた触媒がエチレン、プロピレンの高重合を行なうという著者の新しい知見を基として、この還元生成物の諸性質ならびにオレフィン重合活性への寄与の原因を追求し、高性能の重合触媒の探索を行ない幾つかの成果を収めているものである。

著者はビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロリドのナトリウム還元において塩素の脱離以外にチタン-アルキル結合を生じる複雑な反応が起っていることを明らかにし、このナトリウム還元生成物と三塩化チタンを組合せた触媒は良好なプロピレン重合活性をもち、高結晶性のポリプロピレンを生成せしめることを見出し、さらにこの触媒に関連の深いビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタン-三塩化チタン触媒によるプロピレン重合について反応諸因子を検討し、触媒上のチタン-メチル結合が重合開始に依っていることを明らかにしている。

つぎに著者はビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロリドの還元状態が触媒の重合活性に密接な関連をもっていることから、還元反応ならびに生成物の性質について検討するという基礎的な研究を行なっている。著者はこれらの還元生成物がオレフィンの水素添加作用をもつことを明らかにし、還元剤としてナトリウムアマルガムを用いると反応の選択性がきわめて良好となり、ビス（シクロペンタジエニル）チタンを定量的にうることに成功している。さらにシクロペンタジエニルチタントリクロリドのナトリウムアマルガム還元系ではエチレンの二量化を主とする低重合が起ることを見出している。著者はこのようにしてビス（シクロペンタジエニル）チタンを良い純度で合成することができたので、これを触媒成分とする新しい重合触媒について研究し、ビス（シクロペンタジエニル）チタン-三塩化チタン-メチルヒドロポリシロキサン触媒がエチレン、プロピレンの高重合触媒として優れた性能をもつことを見出し、ジエチル亜鉛を加えることにより生成ポリプロピレンの分子量調節が可能になることを示している。

これを要するに本論文はビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロリド還元物-三塩化チタンを基本とする低級オレフィンの重合触媒について研究して優れた触媒性能をもつビス（シクロペンタジエニル）チタン-三塩化チタン-メチルヒドロポリシロキサン触媒を見出すと共にシクロペンタジエニルチタン塩化物の還元反応について検討してナトリウムアマルガムを用いる新しい方法を見出し、還元生成物単独での触媒作用としてオレフィンの水素添加、エチレンの二量化などの新しい事実を見出して有機金属化学の分野に多くの知見を加えており、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。